PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2001-168076

(43)Date of publication of application: 22.06.2001

(51)Int.CI.

HOIL 21/304 HOIL 21/3065 HOIL 21/316

(71)Applicant: TOSHIBA CORP (21)Application number: 2000-292884 (72)Inventor: NAKASAKI YASUSHI

26.09.2000

(22)Date of filing :

Priority country: JP

Priority date : 29.09.1999

Priority number: 11276260

(30)Priority

(54) METHOD FOR TREATING SURFACE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED. To provide a method for treating surface with a low environmental

SOLUTION: The method for treating surface comprises steps for generating a cluster of first generates through growth of the cluster, and treating the surface of an object in gas phase and second molecules bonded through intermolecular force in gas phase, bringing the first molecules in the cluster into a state of higher reactivity utilizing at least a part of energy using a cluster containing first molecules brought into a state of higher reactivity.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

Date of sending the examiner's decision of

rejection]

[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

Date of requesting appeal against examiner's

[Date of extinction of right] decision of rejection]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

蜂園2001-168076 (11)特許出顧公開番号

[請求項1] 第1の分子と第2の分子とが分子間力に より結合してなるクラスタを気相で生成し、前記クラス 部を利用して前記クラスタに含まれる前記第1の分子を 反応性のより高い状態とし、前記反応性のより高い状態 とされた第1の分子を含むクラスタを用いて被処理体の 表面を気相で処理する工程を具備することを特徴とする

【特許請求の範囲】

タの生成に伴って生じた内部エネルギーの少なくとも一

;	000/10		
V			21/316
ш	21/316		21/3065
6452	H01L 21/304	645	21/304
デーマコート・(参考)	FI	數別記号	
(43)公開日 平成13年6月22日(2001.6.22)	(43)公開日		
(P2001-168076A)			
A LOCAL TOATED IN			

(51) Int.Cl.7 H01L 審査請求 未請求 請求項の数12 〇1 (全 22 頁)

000003078 株式会社東芝	神奈川県川崎市幸区堀川町72番地中衛 嫁	神疾川県樹浜市磯子区新杉田町8番地 式会社寛芝樹浜中葉所内	1	开增士大利,其关(外2名)		
60000 株式	本校三家 中縣 4	4条	10008	# H		د
(71) 出版人 000003078	(72) 発明者		(74)代理人 100081732			
特買2000-292884(P2000-292884)	平成12年9月26日(2000.9.26)	特顯 平11-276260 平成11年9月29日(1999, 9, 29)	B本(JP)			
(21) 出資務申	(22) 出版日	(31)優先権主張番号 特額平11-276260 (32)優先日 / 平成11年9月29日	(33)優先權主張国			

(54) 【発明の名称】 表面処理方法

(21) [或約]

【課題】 環境負荷が小さな表面処理方法を提供するご

気相で生成し、前記クラスタの生成に伴って生じたエネ れる前記第1の分子を反応性のより高い状態とし、前記 タを用いて被処理体の表面を気和で処理する工程を共備 【解決手段】 本発明の装面処理方法は、第1の分子と 第2の分子とが分子間力により結合してなるクラスクを ルギーの少なくとも一部を利用して道能クラスタに含ま 反応性のより高い状態とされた第1の分子を含むクラス することを特徴とする。

Z, 21/302

【翻求項2】 前記第1の分子と前記第2の分子とは異 なることを特徴とする請求項1記載の表面処理方法。

表面処理方法。

れる前記第1の分子を反応性のより高い状態とするため 【請求項3】 前記第2の分子は、前記クラスタに含ま の触媒として作用することを特徴とする請求項1記載の

9、前記第2の分子は水分子であることを特徴とする間 【請求項4】 前記第1の分子は過酸化水素分子であ **永項1記載の表面処理方法。**

棶

表面処理方法。

[請求項5] 前部反応性のより高い状態とされた第1 の分子はオキシウォータを含むことを特徴とする温水項

[請求項6] 河記第1の分子と道記第2の分子とを前 るように供給することを含む請求項4記載の表面処理方 記被処理体の表面近傍でそれらのモル比が略1:3とな 4 記載の装面処理方法。

の分子を含むクラスタに電磁波を照射することを特徴と 【翻氷項7】 面絶反応性のより高い状態とされた第1 する間求項1記載の表面処理方法。

ス或いは前記第1の分子と前記第2の分子とを含む混合 ガスとして前記被処理体の表面に供給し、前記第1の分 子を含むガス、前記第2の分子を含むガス、前記混合ガ スの少なくとも1つにマイクロ波を印加することを特徴 軍部第1の分子を含むガス及び運船第2の分子を含むガ 【翻来項8】 前記第1の分子及び前記第2の分子を、 とする開来項1記載の表面処理方法。

【語来項9】 再記第1の分子を含むガス、通記第2の 分子を含むガス、前記混合ガスの少なくとも1つは、板 動自由度が60以下の分子からなるガスで希釈されたこ とを特徴とする請求項8記載の装面処理方法。

て溶媒和 (木和) イオンとして安定化させることにより

【請求項10】 前記被処理体の装面を気相で処理する 工程は、前記反応性のより高い状態とされた第1の分子 を含むクラスタを用いて前記被処理体の表面或いは前記 散処理体の表面に付着した汚染物を酸化することを含む 請求項1記載の表面処理方法。 【請求項11】 前記被処理体の装面を気相で処理する 工程は、前記被処理体の表面を洗浄する工程、前記被処 理体の表面への成勝工程、及び前記被処理体表面のエッ チング工程からなる群より遊ばれる少なくとも 1 種の工 程であることを特徴とする絹氷項1記載の装面処理方

[開求項12] 前記被処理体は半導体基板であり、前 なくとも1種の工程であることを特徴とする請求項1記 体の表面を洗浄する工程、前記被処理体の表面へのシリ コン酸化酰形成工程、前記被処理体の装面への金属酸化 販形成工程、前記被処理体の表面への化学的気相成長成 脱工程、前記被処理体の表面への物理的気相成及成膜工 程、前記被処理体表面の熱処理工程、及び前記被処理体 安面のドライエッチング工程からなる群より遺伝れる少 記被処理体の表面を気相で処理する工程は、前記被処理 歳の表面処理方法。

[発明の詳細な説明]

0001

発明の属する技術分野】本発明は、装面処理方法に係 り、特には環境への負荷の少ない表面処理方法に関す

[0002]

力内にある公書等の問題とは本質的に異なり、地球規模 | th) がクローズアップされている。なお、ここでい Environment, Safety & Hea **シ原境問題は、比較的ローカルであり且の地球の浄化能** [従来の技術] 近年、地球規模での環境問題 (ESH: での対策を必要とするものである。 【0003】半導体産業においても原境問題は重要な課 ス排出削減が最重要課題として取り組まれている。しか 闔であり、現在は、PFC(パーフルオロカーボン)ガ しながら、半導体演業において環境問題に関して解決す べき課題はそれだけではなく、酸及び有機廃棄の削減や それらの再利用並びに電力消費品の削減も極めて重要で

或いはアルカリ性の薬液中に浸漬して加熱や超音波振動 ば、ウエハ表面に付着した金属汚染物の除去は、硫酸等 を用いて金属を酸化 (イオン化) し、溶媒中へ溶出させ 【0004】 海米から、半草体デバイスの製造プロセス において、半導体ウエハの各種汚染の洗浄は、ウエハを 液、及びアンモニア/過酸化水茶混合溶液のような酸性 硫酸/過酸化水素混合溶液、塩酸/過酸化水素混合溶 を印加するという方法などにより行われている。例え

物を生ずる。また、上述した洗浄処理に伴って生ずる境 【0005】しかしながら、このような洗浄処理に伴っ て生ずる廃液を無害化処理する場合、スラッジ等の廃棄 液の量は膨大であり、しかもその処理には多大な電力と 水とを必要とする。そのため、硫酸等を用いた発浄は、 裏めて環境負荷が大きいといえる。 ířbh5,

【0006】このような壁由から、ウエハの洗浄に使用 げる薬液の溶媒は木であることが望まれており、さらに は、敷やアルカリ液液の代わりに猶木や過酸化水炭水の が望まれている。すなわち、金属汚染物の除去に関して ようにHやO以外の元素を含まない薬液を使用すること

Ĵ

和イオンとして除去することが理想的であり、有機汚染 物やパーティクルの除去に関しては、H2OやH2O2等 は、H2OやH2O2等で効率的に金属をイオン化して水 を用いて有機物を酸化分解することが理想的である。

4の被慰洗浄技術の代替となるドライ洗浄技術の開発が 有効である。しかしながら、その反面で、純木の製造に る純木使用量の大幅削減が望まれている。すなわち、従 を用いて行うことは、その廃液処理の観点からは極めて は膨大な電力が必要である。そのため、洗浄処理におけ 【0007】このように、洗浄処理をH2OやH2O2等

ト刺離は最も多くの薬液を必要とし、しかも液相加熱処 **里であるため電力消費量が大きくクリーンルームの空間** 设備への負担も大きい。そのため、値々の代替プロセス が研究されており、その1つとして高級度オゾン水を川 【0008】ところで、有機物洗浴処里の中でもレジス いたレジスト剥離プロセスが検討されている。

では、以下の理由から所留の処理速度を実現することが **め、それを用いた処理は廃液処理の観点から環境負荷の 以波に極めて有効である。しかしながら、このプロセス** 【0009】オゾン水はO3及びH2Oのみからなるた

スではレジスト剥離速度に上限が存在し、それよりも速 る。したがって、処理速度を向上させるためにオゾン濃 度を高めるには、オゾン木の温度を低下させる必要があ 反応速度が低下することとなる。そのため、上記プロセ 【0010】 すなむち、オゾン木を川いたレジスト選番 プロセスにおいて処理遊度はオゾン微度に比例してい る。しかしながら、オゾン水の温度を低下させた場合、 い速度での処理は不可能である。

行している。例えば、オゾンは爆発的に酸素へと分解さ 【0011】また、オゾンを用いた処理は、他の問題も れるため、その取扱いには注意を要する。

【0012】オゾン水の高酸化性を利用した他の洗浄技 筋として、オゾン水と布フッ酸とを交互にウエハに供給 する枚葉式スピン洗浄法が知られている。また、オゾン **木に過酸化水素或いはアンモニアを添加し、さらにMH** x 領域の超音波を印加することにより液中のOHラジカ ルの生成を促進し、それにより生じたOHラジカルによ る。しかしながら、これら方法のいずれもオゾンを用い り酸化性を向上させて洗浄処理する方法も知られてい ているため、上述した欠点は克服されていない。

【0013】オブン水を用いない洗浄方法としては、落 方法が報告されている。この方法も液中のOHラジカル の生成を促進することにより酸化性の向上を図るもので 存酸素水や溶存水素水にMH 2 領域の超音波を印加する ある。この方法で用いる容存酸素水及び溶存水素水は比 **数的安全であるため、オゾンを用いた場合ほど取扱いに** 注意を払う必要はない。しかしながら、裕存酸素水を用 いた場合には、容存機系濃度に上限値が存在する。ま

た、俗存水素水を用いた場合には、OHラジカルの生成 とHラジカルによるOHラジカルの失活との競合反応に **塔づき、最適な洗浄効果を得るための木紫濃度マージン** が狭いという欠点がある。

【0014】半導体ウエハを洗浄する方法として、特開 平5-7869号公散及び特開平10-137704号 公報は、薬液にマイクロ波を印加して得られた高機能洗 **脊液を使用する方法を開示している。**

接触させた状態でマイクロ波を照射し、温れ性の高くな った純木をユースポイントに供給して洗浄に供するもの ず、この方法では、マイクロ波照射した純水は配管を経 る。そのため、この方法によると、ユースポイントでは [0015] 特開平5-7869号公報が開示する方法 は、純木をパラジウム或いは白金の粉末からなる触媒と である。しかしながら、液相における純木のマイクロ波 既にマイクロ故励起の効果は失われているものと考えら 由しからに譲過された後にユーメポイントに供給され 助起芽命はおよそミリ秒以下に過ぎないのにも関わら

断される。その結果、ウエハ表面における純木や洗浄薬 液の表面扱力が低下して儲れ性が向上するのとともにラ ジカルが発生するために化学反応性の高い洗浄液を微細 孔内部にまで侵入させることができる。また、誘導加熱 により液温を均一月つ知時間で上昇させることができる ため、高い反応速度を実現することができる。しかしな に何等かわりはなく、その生成に膨大な電力を必要とす 【0016】特開平10-137704号公園は、それ を改善するために、マイクロ数を洗浄槽に直接照射する ことを開示している。この方法によると、純水または洗 て、それらを構成する分子集団がより小さなサイズに分 がら、この方法でも、洗浄に大量の純水を消費すること **作薬液はマイクロ波を照射されることにより励起され**

問題について説明したが、以下に説明するように、他の 【0017】以上、半導体ウエハの洗浄処理に伴う環境 処里についても同様の問題が存在する。

【0018】ゲート絶縁版、キャパシタとして用いる比 校的酸化力の強い酸化種が使用されている。今後、薄膜 半導体版、金属版、或いは絶縁膜のエッチングには、酸 茶、オゾン、一酸化二窒素、及び一酸化窒素のような比 を同時に供給することによる反応速度の制御が重要とな 5。例えば、例えば、タングステン等の金属が霧出した ウエハの熱処理を行う場合には、酸素と水蒸気の分圧比 を制御することにより、タングステンの酸化を防止する 化や級幅の縮小はますます進められるものと考えられて 核化種を単独で供給するのではなく、酸化種と還元種と 效的薄いシリコン酸化膜、或いは金属酸化膜の形成や、 おり、それを欠陥の少ない吸質とともに実現するには、 という方法が採用されている。

【0019】これら処理は、エッチングを除いては、通

いる。しかしながら、熱処理炉は熱効率が悪く消費電力 常、電気炉や赤外線加熱炉のような熱処理炉で行われて も大きいために環境負荷は極めて大きい。 【0020】また、これら処理では、供給ガス及び排出 域)領域での赤外吸収係数との積である。すなわち、供 ガスとして、オゾン脳を破壊するおそれのあるガスや地 珠温暖化係数(GWP:Global Warming Potential)が極めて大きい所謂温暖化ガス の使用は避けねばならない。 地珠温暖化係数は、対象ガ ス種の大気寿命(概ねOHラジカルとの反応速度で決定 される)と該対象ガスの大気の窓(概ね波長が8~13 ド以外の領域に吸収パンドを有するガスを使用すること μmであり、H2O由来の赤外吸収パンド以外の赤外領 給ガス及び排気ガスとして、H2O由来の赤外吸収パン は宜ましくない。

【発明が解決しようとする課題】上述したように、金属 らガスの水に対する溶解度は高々数10ppmに過ぎな れることとなり、十分なスループットを実現することが 製造設備が必要である。すなわち、土造した装面処理方 汚染物、有機汚染物、或いはパーティクルの除去につい て酸及びアルカリ洗浄は幼果的であるが、それらは環境 負荷の大きな廃液処理工程を必要とする。その代替法と して実用化されつつあるオゾン木を用いた洗浄方法や酸 **楽浴存水或いは水素浴存水を用いた洗浄方法では、それ** いため、生成する酸化種の濃度はこの溶解度から規定さ 困難である。さらに、純木リンスや枚焼式スピン祝浄法 を含む液相の洗浄工程では、反応種或いは溶媒として大 量の純木を使用するため、環境負荷の大きな大規模純木 法のいずれも、原境負荷が小さく且つ高い処理能力を有 するものではない。

[0022] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたもの であり、環境負荷が小さな表面処理方法を提供すること を目的とする。

ることを可能とする装価処理方法を提供することを目的 【0023】また、木発明は、十分な速度で装面処理す

【0024】さらに、本発明は、純水を大量に使用する ことなく表面処理を行うことが可能な表面処理方法を提 供することを目的とする。 【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため

に、本発明は、第1の分子と第2の分子とが分子間力に 部を利用して前記クラスタに含まれる前記第1の分子を 高い状態とされた第1の分子を含むクラスタを用いて被 処理体の表面を気相で処理する工程とを具備することを より結合してなるクラスタを気相で生成し、前記クラス タの生成に伴って生じた内部エネルギーの少なくとも一 反応性のより高い状態とする工程と、前記反応性のより 特徴とする表面処理方法を提供する。

【0026】本発明において、クラスタとは、分子周力 により結合した2個以上の分子の集団であって、一つの 分子が回りの分子から受ける影響を考慮すると50個以 ドの分子の集団であれば良い。

[0027] 通常、第1の分子或いは第1の分子のみか らなるクラスタに含まれる第1の分子を反応性のより高 い状態とするのには大きなエネルギーが必要であり、し たがって、そのような化学組を高級度に生成することは 極めて困難である。

ルギーを与えることなく、第1の分子を反応性のより高 の分子とが分子間力により結合してなるクラスタが生成 される。そのようなクラスタは第1の分子と第2の分子 女定化エネルギーすなわち内部エネルギーは、第10分 子を反応性のより高い状態とするのに利用される。した 【0028】これに対し、本発明においては、第1の分 5、本発明においては、クラスタの生成に伴って生じた がって、本発明によると、理想的には外部から別途エネ 子を反応性のより高い状態とする際に第1の分子と第2 とが相互作用しているために安定化されている。しか い状態とすることが可能となる。

る。最適なクラスタの構造は第1及び第2の分子の種類 合してなる通常の気相でもなく、第1及び第2の分子が 【0029】第1の分子を反応性のより高い状態とする ためには、最適な状態の第2の分子が必要である。この い。その際に与える外部エネルギーはクラスタを構成す の分子を反応性のより高い状態とするには、第1及び第 らなるクラスタを形成し且つこのクラスタの生成に伴っ に応じて異なっているが、液相が単に均一な誘電体とし て働くだけでは反応の活性化エネルギーを反域する効果 2の分子からなる液相でも第1及び第2の分子を単に混 は得られない。 すなわち、低い活性化エネルギーで第1 る分子の数一寸なわちクラスタの構造に応じて変化す 状態を得るために系の外部からクラスタに与えてもよ て生じた内部エネルギーを利用する必要がある。

[0030] 本発明において、第1の分子と第2の分子 とは同種の分子であってもよく、異種の分子であっても よい。また、第2の分子は、上記クラスタに含まれる第 1の分子を反応性のより高い状態とするための触媒とし て作用することが好ましい。 [0031] 本発明においては、例えば、第1の分子と て過帳化水素分子を用い、第2の分子として水分子を Hいることができる。この場合、1分子の過酸化水素と 3分子の水とからなるクラスタが形成されるように反応 を制御することにより、それらのモノマーから(3分子 の水とクラスクを形成している)オキシウォータ(また とができる。検言すると、それら分子が相互に無限遠に 位置するときのエネルギー状態ーすなわち解離植限のエ ネルギー状態と、3分子の水とオキシウォータとからな はウォータオキサイド: H2OO) を生成する反応の吸 熱量ーすなわち見かけ上の反応障壁をほぼゼロとするこ

【0032】 1分子の過酸化水蒸と3分子の水とからな るクラスタが形成されるように反応を制御するには、処 **茶と木とのモル比がほぼ):3となるように制御すれば** から1:3.5の範囲であれば問題ない。より好ましく **聖僧へのガス導入時ではなく、嵌処理体表面で過酸化水** よい。この場合、過酸化水素と水のモル比は1:2.5 は、1:2.75から1:3.25の範囲である。

【0033】この場合、それらのモノマーからオキシウ オータと3分子の木とからなるクラスタを生成する反応 の吸熱量をほぼゼロとすることができる。

い。そのため、オキシウォータの生成は被処理体近傍で 行うことが好ましい。また、オキシウォータ生成反応に 成に利用され得ない場合ーすなわち、上部エネルギーが クラスタ同士の衝突により援動や回転状態の励起で失わ 【0034】ところで、一般に、分子問衝突が微しい状 **態では、オキシウォータの寿命はそれ程長いものではな** するものである。そのため、過酸化水※と水とのクラス タの生成により生じたエネルギーがオキシウォータの生 れる場合、見かけ上の反応障壁を低下させる効果を得る **即制し且つ被処理体表面近傍で酸化種を生成することが** 関する兄がけ上の反応障壁の低下は、解離極限を基準と ことが困難となる。したがって、クラスタの衝突緩和を 爪皮である。

々に供給すればよい。この場合、被処理体表面近傍での ば、液相及び気相のパルク中で過酸化水素と水とを反応 させるのではなく、それらを被処理体装面にそれぞれ別 [0035] 不所別な衝突緩和を防止するには、例え 酸化種生成も容易に行うことができる。

る事が重要である。典型的には振動自由度が60以下の 【0036】 添加ガスを用いる場合も同様であり、衝突 収和すなわち衝突による添加ガスの振動励起を抑制する ためには、阪動自由度の出来るだけ小さな添加ガスであ 分子からなるガスが望ましい。 [0037] また、過酸化水素と水との混合ガスとして 比べて密度が3指以上小さな気相ベルク中で過酸化水素 と水とのクラスタを生成し、そのクラスタを、衝突緩和 を抑制しつつ被処理体表面に供給してもよい。 なお、過 敗処理体表面に供給することもできる。例えば、液相に 【0038】過酸化水蒸及び水のクラスタ化を抑制する **敷化水素と水とを混合ガスとして被処理体表面に供給す** る場合、全ガス圧は1気圧以下であることが好ましい。

7 ロ被照射が有効である。過酸化水素及び水にマイクロ 所望のサイズのクラスタ(所望の数での分子で構成され ため及び所望のサイズのクラスタを得るためには、マイ 故を照射した場合、それら分子が回転励起されるため、 たクラスタ)を選択的に得ることができる。

給することができる。したがって、周波数3GHz以上、 【0039】例えば、周波数が3.4GH x 以上のマイ クロ波を照射することにより構成分子数が3分子以下の 構成分子数が2分子以下のH2O2クラスタを選択的に供 のマイクロ波を照射することが好ましく、周波数3.2 が3. 2GH x以上のマイクロ波を照射することにより く、周波数3.4GHz以上のマイクロ波を照射するこ H₂Oクラスタを選択的に供給することができ、周波数 GHェ以上のマイクロ故を照射することがより好まし とがさらに好ましい。

様々な技面処理に適用することができる。例えば、半導 体装置の製造プロセスにおいては、半導体基板の洗浄処 理に利用することができる。また、シリコン酸化膜や金 **属酸化膜のような酸化膜の形成、それらの形成後の熱処** するドライエ組にも利用することができる。さらに、本 【0040】上述した本発明の方法は、酸化種を用いた 理、及びドライエッチング工程のように酸化種を必要と 発明の方法は、半導体装置の製造プロセスだけでなく、 池の物品の製造プロセスにも適用することができる。

分子として過酸化水素分子及び水分子を用いた場合につ いて行われるが、他の化学物質を用いた場合についても 説明する。なお、以下の説明は、第1の分子及び第2の 【発明の実施の形態】以下、本発明についたより詳細に 同様である。

ともに電気抵抗率や粘性率の減少を生ずる。これは、解 **難度の増大や水のクラスタ構造の変化によりもたらされ** 方法でも生ずるが、その機構は必ずしも明らかにされて いない。以下に、純木及び過酸化木※を含む系における 【0042】純木は温度の上昇に伴い、敷性化するのと マイクロ波、磁場、及び超音波の印加等、熱以外の励起 るものである。この純木の物性の変化は、電気分解や、 効率的な酸化種生成方法 (特にはマイクロ波照射によ る)を量子化学的手法で理論的に調べた結果を説明す

スタを選択的に供給可能であるかについて調べた。すな を選別するための共鳴条件を調べた。その結果を下記表 kめて、マイクロ波励起により所望のサイズのクラスタ 所里の数の分子からなるH2Oクラスタ及びH2O2クラ わち、H2Oクラスタ及びH2O2クラスタの回転定数を 【0043】まず、マイクロ波を照射することにより、 | 及び表2にそれぞれ示す。 [泰1]

表1: (H₂O), クラスタの回転定数(GHz)

	structure	ď	Ву	B,
l=u	-	798.05	433.51	280.67
n=2	linear ^{e)}	214.32	886.8	6.387
F.	ring*)	6.842	0.770	3.466
n=4	ring")	3.587	3.587	1.824
g=u	ring ^{a)}	2.030	2.019	1.033
	cage ^{b)}	2.241	1.151	1.103
8-4	prism ^{b)}	1.697	1.417	1.358
	ring ^{a)}	1.241	1.241	0.632
8=	(q xoq	0.909	0.909	0.853
1	, c 0,1	1000 1 001		

MP Z/sug-cc-p/DZ レベル s) 解析的エネルギー勾配法による構造最適化 b) 数額的エネルギー勾配法による構造最適化 b) 数額的エネルギー勾配法による構造最適化

|茶2

表 2: (H₂O₂), クラスタの回転定数(GHz)

B _x B _y B _z	296.37 25.88 25.06	13.56 3.263 3.225	
structure	1	linear*)	
	n=1	n=2	

B) 解析的エネルギー勾配法による構造最適化

なお、クラスタサイズが大きいほど回転モーメントが大 きくなり、したがって回転定数が小さくなることは容易 に想像できる。したがって、H2Oクラスタについては 8分子からなるクラスタまでを計算した。

るが、上記表1から明らかなように、回転定数はクラス ば、4分子以下のクラスタを選別するには、約3.4G H2O2クラスタに関しては2分子からなるクラスタまで しか計算していないが、モノマー自体が0-0結合を有 とが分かる。例えば、表2に示すように、2分子以下の 【0044】H2Oクラスタは種々の安定構造をとり得 クラスタを選別するには、約3.2GH x以上のマイク で、H2Oクラスタに比べて回転定数が非常に小さいこ Hix以上のマイクロ波を照射すればよいことが分かる。 タのサイズの減少とともに増大する傾向にある。例え しているためH2Oよりも回転モーメントが大きいの ロ波を照射すればよいことが分かる。

生成エネルギーとの関係を調べた。溶媒効果はのちほど [0045] 次に、過酸化水素の種々の分解過程につい "溶媒効果"は考慮せずに、1分子のH2O2と0~3分 子のH2Oとが真空中で形成する孤立クラスタの構造と て聞くた。なお、ここでは、液相バルク中の水による 比較する。具体的な計算方法を以下に示す。

H₂O₂+nH₂O→H₂OO・nH₂O(n=0~3の整 [0046]下記反応式:

H2O2→2HO

HartreeーFock計算に最適化された基底関 gy surface:PES)を、主としてpost 数augーccーpVDZを用いて、単一配置Hart cssc12次摂動法 (MP2) 及び密度汎関数法 (B (反応ポテンシャル値: potential oner r c c ードo c k を参照配置とするM o l l c r ーP l HandHLYP)で計算した。

ー値はMP2/aug−cc−pVD2レベルの値であ 【0047】なお、以下、特に断らない暇り、エネルギ ation energy: E_{solv}, kinetice norgy、ゼロ点版動:ZPE、版動/回転/液進エ る。また、以下に示すエネルギー値は、内部エネルギー みを比較することにより待られたものであり、solv ("electronic" energy: E_{elec}) O ネルギー: Evib/Erot/Etrans、エントロピー頃S は含めていない (E0=Eelcc+ZPE、E=E0+E $vib + E_{rot} + E_{trans}$, H = E + RT, G = H - TS, Rは気体定数、下は絶対温度である)。

【0048】H2O2からオキシウォータを生成する反応 991) 6001等の文献に記載されるのと同様であっ J. Am. Chem. Soc., vol. 113, (1 た。2分子のH2Oが関与する系についても、2分子の とを考えると、H2OダイマーがH2O2分子に接近する ら、H2Oが水素結合によりオリゴマーを形成し易いこ 上記文献に記載されるのと同様であった。しかしなが H2Oがそれぞれ独立にH2O2に相互作用する場合は、 に1分子の1120が関与する系に関する計算結果は、

に示す化学反応の全ての反応経路わたるエネルギー変化

9

8

場合のH2O2分子内水染移動を考慮する必要がある。ま る。これらについては、上記文献には開示されていなか H2Oオリゴマーが形成されることを考慮する必要があ た、同様に、3分子のH2Oが関与する系についても、 ったので、ここで検討を行う。

尚程(1,2—hydrogen shift)の解験 10kcal/mol以上低いことが分かっている。後 場合、分子内水素移動によりオキシウォークを生成する 動を伴ってオキシウォータを生成する過程の障壁の方が 者の過程(concerted 1,4—hydrog on shift)は1分子のH2O2だけでは起こり得 ペア分子間水素移動過程において、障壁が10kcal カPESについて概説する。1分子のH2Oが関与する よりも、H2O分子とH2O2分子との間の分子間水素移 ず、H2O分子の触媒作用を示すものである。2分子の H2Oが関与する場合も同様に分子内水素移動過程に比 【0049】まず、1~3分子のH₂Oが関与する場合 /mo1以上低いことが分かっている。

【0050】また、特に注目すべきことに、2分子の日

を関与させた場合についても同様の検討を行ったところ 同じ傾向が得られ、解離極限からの吸熱品はほぼゼロに 00を生成する反応の反応障壁は、分子内水紫移動過程 Oが関与する場合に比べて4 k c a 1 / m o 1 程度低下 50を関与させた場合、H2Oが吸着したH2O2からH2 及び分子間水素移動過程の双方において、1分子のH2 するに過ぎないが、それぞれ解離極限にあるH2O及び H2O2からH2OOを生成する反応に必要な熱品が大幅 に低減されることが分かった。そこで、3分子のH2O なることが分かっている。

【0051】以下、上述した計算により得られた結果を グラフにして示す。

する経路とエネルギーとの関係を示すグラフである。 な お、図2~図6に、図1に示す各反応に伴うH2O2分子 の構造変化を示す。また、以下にエネルギー変化とH2 Oの関係を説明する補助的情報として、扱3にH2Oの 【0052】図1は、H2O2からH2OOを気相で生成 関数nと、エネルギー変化を示す。

[张3]

角線の数	H20	Ea(1,2)	Estab	Es(1,4)	Esteb
, 0, H	eds.	(intra)	after	(inter)	after
•			TS(1,2)		TS(1,4)
0=0	-	57.14	7.45	1	_
1=1	7.63	49.29	11.74	37.86	0.32
n=2 2-mono.	16.02	48.56	19.38	31.51	2.34
n=2 1-di.	18.21	45.32	13.04	33.13	98.0
n=2 1−di.	18.59	45.58	12.78	33.64	-0.84
n=2 1-di.	18.59	46.39	12.86	34.69	1.16
n=3 di. & mono.	27.18	46.16	21.10	27,084(d)	2.58(d)
				28.39(m)	3.34(m)
n=3 di. & mono.	27.57	45.94	20.78	27.86(d)	2.68(4)
				28.51(m)	3.33(m)
n=3 di. & mono.	26.71	46.10	20.90	28.27(d)	3.07(d)
				28.51(m)	3.31(m)

H算レベルをMP2/augーccーp VD2として符 H2O2で示される) には、H2O2分子中の一方のH原子 は、一重項一三重項間の交流が起こる条件が達成される のであればり、4c、V以上のエネルギーの電磁液を照射 **すればよく、通信のスピン保存解離では16V以上のエ** テンシャル面を計算したところ、解離を促進するために られた反応ボテンシャル面が示されている。図2に示す 生成する。この遷移状態はH2OOに近い1ateTS る。なお、H2OOからO原子が解離する反応の反応ボ 図1には、1分子のH2O2からH2OOを気相で生成す ように、H2Oが関与しない場合(図1においては孤立 が2個の0原子間を移動する選移状態を経てH200を る反応に0~3分子のH2Oが関与する場合について、 であり、反応際照は57.14kca1/mo1であ ネルギーの電磁数を照射すればよいことが分かった。

に等価な1,2-hydrogen shiftの避移 こ2 つの木素結合を形成して吸着する。H2O2分子内木 状態を経てH2OO・H2Oが生成される。図1に示すよ 水※移動過程では、1,4—hydrogen shi f tの遷移状態を経てH2OO・H2Oが生成される。こ の場合の障壁37.87kcal/molは、1,2hydrogen shiftの階級に比べて10kc 表移動過程では、H2O分子が関与しない場合と本質的 /molも減少している。--ガ、FI2O2-FI2O分子間 のに、この時台の時間49.29kcal/molは、 4gO分子が関ゲしない場合の解釋に比べて8kcal H₂O分子は、H₂O₂分子のH原子とO原子とにbif unctional (プロトン供与と受容との画性質) a I /mo I も低い。

成してH2O2分子に吸着する3つの経路と、2分子のH 【0054】2分子のH2Oが関与する場合には、4つ の反応経路-すなわち、2分子のH2Oがダイマーを形

【0053】1分子のH2Oが関与する場合 (図1にお

ハては1H2Oで示される) には、図3に示すように、

つの経路とが考えられる。図4に示すように、2分子の f tの障壁は48. 56kcal/molであり、分子 間水素移動過程である1,4―hydrogcn sh が、後者はそれに比べて6kcal/molも減少した H2OがそれぞれモノマーとしてH2O2分子に吸着する 場合(図1においては2H2Osで示される)、分子内 20がそれぞれモノマーとして11202分子に吸着する1 水深移動過程である1,2—hydrogen sh iftの唇唇は31.51kcal/molであった。 前者は1分子のH2Oが関与する場合と殆ど同じである

3.64), path3 (46.39,34.69) k してもう一方のH2Oがプロトン供与体としてH2OのO と水菜結合を形成する構造をとる。障壁は(分子内水素 5. 32, 33. 13), path 2 (45, 58, 3 【0055】一方、例えば図5に示されるように2分子 のH2Oがダイマーを形成してH2O2分子に吸着する3 つの経路に関しては、いずれも一方のH2OのHと、そ 移動, 分子間水素移動) の順に各々、path1(4 cal/molであった。

る場合、モノマーとして吸着する場合に比べて、200 が、それ以上に1,2-hydrogen shift 遷移状態が安定化するので、分子内水素移動過程の障壁 は4kcal/mo-1程度減少することが分かる。この 減少は、ダイマーを形成することにより正に分極したロ とーすなわち、H2O2分子の内部歪みに要するエネルギ おいては、それらがダイマーを形成してH2O2に吸着す 極したH2O2分子のO原子との間の相互作用が強まるこ ーロスが触媒であるH2O分子により緩和される (1.U 20分子の日原子と、分子内水素移動過程でより負に分 【0056】以上から、2分子のH2Oが関与する系に MO、HOMO、2ndHOMOのシフト) ことによ H2O分子間の水素結合分だけ吸着状態が安定化する

て、分子開1, 4—hydrogen shift過程 吸着した状態はそれ以上にダイマー経路において安定で hift巡移状態においても、ダイマーを形成すること 移動過程でより負に分極したH₂O2分子のO原子とが強 /mo1程度増加している。これは、1,4-hydr ogen shift避移状態はモノマー経路に比べて あるためである。なお、1,4-hydrogen s 2つのモノマーとして吸消する経路に比べて2 k c a l ダイマー経路の方が僅かながら安定であるが、H2Oが [0057] - 方、2分子のH2Oが関与する系におい でより正に分極したH2O分子のH原子と、分子内水素 の障壁は、H2Oがダイマーとして吸消する経路では、 く相互作用していることは同じである。

【0058】上述した1分子のH2Oが関与する系並び に2分子のH2Oが関与する系に関して得られた結果に おいて特に注目すべき点は、2分子のH2Oが関与する

動経路においてより顕著である。以上の結果は、H2O2 すなわち、気相処理(ドライ処理)では、この吸着熱を 系では、モノマー経路であるかダイマー経路であるかに 極限からオキシウォータを生成する際の吸熱量が大幅に 匠蔵されることである。この傾向は、特に分子間水素移 ずに内部エネルギーとして蓄積されるようなプロセスー 有効に上記吸着量(外部仕事)に利用できることを示し 関わらず、1分子のH2Oが関与する系に比べて、解離 分子にH2O分子が吸着する際に生じる吸着熱が散逸せ

ctionalに水蒸結合を形成することができる。す 水素結合を形成して吸着した際に、最も相互作用が強く なわち、図6に示すように、H2O2分子の一方のHOO 関与する系に第3のH2O分子を付加する場合、第3の なることは容易に想像できる。第1及び第2のH2Q分 構造に第1及び第2の142の分子からなるダイマーが作 用し、他方のHOO構造に第3のH2O分子が作用する 【0059】3分子のH2Oが関与する場合にも幾つか の反応経路が考えられるが、2分子の1120ダイマーが H2O分子がH2O2分子にbifunctionalに 合、第3のH2O分子は独立にH2O2分子とbifun 子がダイマー経路でH2O2分子と和五作用している場 場合を考えればよい。

ち、第1及び第2のH2O分子のいずれかが第3のH2O 一経路でH2O2分子と相互作用している場合、H2O2分 分子とダイマー構造を形成することとなり、上述したダ び第2の日20分子と相互作用せざるを得ない。 すなわ 造は不利である。そのため、第3のH2O分子は第1及 [0060] 一方、第1及び第2のH2O分子がモノマ 第3の1120分子が独立にH2O2分子と相互作用する構 子はそのプロトン供与サイトを使い果たしているため、 イマー経路と最終的な吸浴構造は等しくなる。

【0061】3分子のH2Oが関与する場合のPESの 特徴を以下に織める。

【0062】(1) H₂O分子の吸着に伴う吸着概2 分子のH2Oが関与する系に比べてさらに8~10kc 【0063】(2)H2Oグイマーが吸着した後では、 a I / m o I 帕大する。

帝壁は28kcaⅠ/mol程度であるが、蜂癰極限を 基準とした1,4-hydrogen shift脚壁 数浴状態からの1, 4−hydrogen shift とH2O2-H2Oダイマー間の分子間水素移動に伴う略 H2O2ーH2Oモノマー間の分子間水素移動に伴う障壁 【0064】(3)3分子のH2Oが関与する系では、 戦の流は1kca1/mo1以下と極めて小さい。

Oとからなるクラスタが形成されるように反応条件を削 **卸すれば、酸化値であるオキシウォータを効率的に生成** [0065] すなわち、1分子のH2O2と3分子のH2 は希とゼロとなる。

することができる。

9

6

を自己無権者反応場法(SCRF法:SelfーCon - 誘電体 (比誘電率:=78.3の水) 中での反応経路 sistent Reaction Field心を 用いて調べた。まず、以下に、その計算方法について説 が、気相反応において特徴的であること、並びに単純な ウェット条件下の反応に比べて反応ボテンシャルに関し て有利であることを示すために、H2Oが関係しない反 応系及び1分子のH2Oが関係する反応系について、均 【0066】次に、上述した検討により得られた結果

[0067] 標準状態の水は、水分子間の水茶結合と双 展予相互作用とにより、およそ10~50個の水分予が 島同運動をして、比誘電率:=78.3を示す環境を形 を、比誘電率・を有する国現的な媒質として平均的に取 り込む手法も有効であり、この手法は有機溶媒環境にも **炎している。この環境は、勿論、巨大クラスタモデルを** 11v 九ば再現することができる。また、溶媒効果モデル 0, 1) 系を用い、溶媒効果の考慮の有難による反応ボ アンシャル面の変化を闘べ、上記の気相反応系と比較し を用いて、化学的活性中心(反応点)の周囲の環境水 **釣川可能である。ここでは、H2O2+'n H2O(n =**

用いることにより行った。なお、これらモデルの一方は 最も簡単なモデルであり、所定のサイズを有する予め決 【0068】裕煤効果の考慮は、常質分子を一様な誘出 体中の空孔 (キャビティ) 内に配置する方法がそれぞれ 異なる2種類の反作用場モデル (Reaction F ield Model of Solvation)を 定しておいた固定球状変孔の中に電気双極子モーメント

Waals半径である0.5オングストロームを加え を持つ分子を配置するOnsagerモデル (Dipo 刊いて求め、それに溶媒分子の代表的なvan der bohr3となる領域を、MonteーCarlo社を Ic&Sphere Model)である。ここでは、 除状空孔の半径agは0,001c1cctrons/ た低とした。 【0069】また、上記モデルの他方は、茶質分子の等 **電荷面(0.0004au)を空孔に採用し、電荷密度** こ関して、溶解エネルギーまでも含む金エネルギーの最 小値と空孔形状とを自己無権着に決定するSCIPCM (Self-Consistent Isodensi ty Polarized Continuum Mo d c l) である.

【0070】計算レベルをBHandHLYP/aug - c c - p V D Z として得られた結果について図7を参 照しながら説明する。

た、表4及び表5にエネルギー変化量を示す。なお、図 8 及び図9に、図7に示す各反応に伴うH2O2分子の構 応に伴うH2O2分子の構造変化を示し、図9は1分子の している。図8及び図9の各構造の周りを囲む線は、0 A. SCIPCM法では0.0004auの等電荷面を する経路とエネルギーとの関係を示すグラフである。ま 【0 Q 7 1】図7は、H2O2からH2OOを液相で生成 塩変化を示しており、図8はH2O分子が関与しない反 H2Oが関与する反応に伴うH2O2分子の構造変化を示 nsager 法では計算手法で述べた半径a0の球空 示したいる。

stabilization energy after TS (E, "") 7.454 12.037 17.692 19.805 activation energy Щ Э 57.144 58.179 55.019 54.284 Levels of theory **Dnsager** = 78.3 **SQPCM = 78.3** gas = 1 (MP2) gas = 1

H₂O₂ + nH₂O → H₂OO・nH₂O (n=0) 反応系の反応エネルギ-

BHandHLYP/aug-co-pVDZ レベル

after 1,2TS activation stabilization (E_{e:1,2TS}") (E_{s:1,278}^{for}) 1,2 H-shift 51.952 energy (jutra) 51.585 51.933 5.217 8.939 Ç. 7,031 SCIPCM Levels Onsager (MP2) E88 = 1 ₽ = 78.3 = 78.3

(E,:14T5") after 1,4TS stabilization

(inter)

(Ex.1.4TS")

1,4 H-shift ectivation

energy

0.317

37.883

4.405

38.714 41.658

17.278 15.130 6.071

37.697

20.326

H₂O₂ + nH₂O → H₂OO・nH₂O (n=1) 反応系の反応エネルギー

BHandHLYP/aug-co-pVDZ レベル

gcometryの変化から、反作用場(双極子場)の 有無による2%程度以下であるが、分極の大きな構造 (遷移状態、生成系) ほど変化は大きいことが分かっ

解反応についてみる。気相(+=1)におけるH2O2の は、気柱→Onsager場→SCICPM場の順に前 も増加しているが、始原系から遷移状態での変化原はほ い吸熱反応であり、反応の進行には光解離や金属触媒等 を必要とする。この傾向は反作用場を考慮しても変わら mol、SCIPCM場で2kcal/mol組成しか 低下しない。 各原子上のMulliken治植の鶴路値 ○○(一〇原子)を生成する経路共に、非常に障壁の高 大している。従って分子としての追気双模子モーメント 【0072】 先ず、H2Oの関与しないH2O2の自己分 自己分解反応は、OHラジカルを生成する経路及びH2 なかった。反応障艦はOnsageに強で1kcalノ

【0073】このため、この誘起電気双模子モーメント の遊に対応する反作用場の遊は小さくなってしまう。最 RF法でのMulliken領荷の変化も、始原系や遷 は約5~8kcal/mol型加している。 気相とSC 大きく分極しており、このために負電荷の過剰な〇原子 が強い酸化性を発現するのであるが、この大きな分極が 移状態のそれと比べて大きい。H200自体がもともと が、遷移状値から生成系 (H2OO) のPESはかなり 異なり、安定化エネルギー(換膏すれば逆反応の障壁) 後に、始原系から遷移状態のPESはほぼ同じである 反作用場によってさらに増及されている。

応障機は低下が小さいことから、H2O2単独分子での自 かしながら、50kca1/mo1を越える順方向の反 定化が大きくなることは自己分解反応には好ましい。 し 【0074】 裕城効果によってH200 (生成系) の安 己分解反応に対する溶媒効果は期待できない。

【0075】そこで、次に、"気相"反応系で触媒効果 が確認されたH2O (1個) 関与の場合の溶媒効果を見

functional的にH2O2と相互作用する構造が プロトン受容体としてH2O2に吸着するという構造をと では、気相反応ではH2Oがプロトン供与/受容のbi 【0076】先ず、H2OとH2O2との吸浴構造におい 等られたのに対して、均一被消休軽税下では、1120年

【0077】 題移状態では、電気双極子モーメントがH の間の木素結合形成が抑制される。これは、酸化性を発 まう。分子間水素移動過程においても、吸着状態から遷 してH2O2からのH引抜には有効に働くものの、H2O2 現すべきO原子の負への分極を促進する効果を弱めてし 3の木"の反作用場をより強く受ける。このため、分子 **内水米移動過程ではH2O2のO原子とH2OのH原子と** 移状態への過程で、H2OのO原子はプロトン反案体と 202よりも2 別程度大きなH20の方が、"1=78. **へのOと日供与の促進効果は小さい。**

k c a 1 /molはボルツャン屋子では5000倍の遠 【0078】このため、分子内/分子固木素移動のいす a 1 / m o 1) の方が圧倒的に大きい (室温付近での5 れも反作用場による反応障壁の変化はきわめて小さい。 それよりもH2O分子関与による障壁低下(4~5 k c 度差に相当)。

反応系における障壁低下は、統治和五作用に基づく液和 での特徴ではなく、むしる気相反応系で明らかにしたよ [0079]以上上9、H2O2分子と複数H2O分子の うにH2Oの協奏的な反応により初めて実現されること かが取したいる。

効果が大きいことが期待される。より適切な反作用場で 当はPES上で分極が最も大きくなるため、反作用場の あるSC1CPM場の結果はこれを支持し、分子内/分 子間木素移動共に安定化エネルギーは僅かではあるが大 【0080】最後に、生成系の酸化値であるH2OO構

[0081] 一方、Onsager 勘では必ずしもそう

[※2]

(12)

ではない。H200側の分極は反作用場により増加して いるが、H2O関の分極はむしろ気相系よりも小さくな っている。H2OOの機化性発現に関して最も注目した は、反作用場の考慮で大きくなるが、1分子のH2Oが いのは、酸化性を発現すべきの原子の負電荷の大きさ **男与しても変わらないことである。**

が0,1,2,3と増すにつれて、この酸化性を発現す **50原子のMulliken電荷は-0.5052 (0** ugーcc-pVDZレベルでの値)。今回用いたSC RF法では、電荷分布は実測値を未だ再見できないもの の、反作用場の効果は・=78.3ではほぼ飽和してい えば、種々方向を向いた電気双棒子の平均和)として日 62~-0. 5902 (2分子)、-0. 5981~-0. 6180 (3分子) のように増加した (MP2/a 分子H2O)、-0.5394 (1分子)、-0.56 ると見てよい。すなわち、多数のH2O分子が液相 (例 【0082】 気相反応系の場合には、触媒H2O分子数 200の分極を促進しても、その効果は今回得られた分 極畳ではほぼ飽和しているだろうと考えられる。

なくとも3分子1120分子まではH200の分極が促進さ なる。これが、誘電和五作用に基づく液相ではなく気相 反応系を用いる第2の利点である。第1の利点は反応障 "平均的"にまたは "方向依存的"に利用するか否かによ 【0083】ところが、気相反応系として複数のH₂O 分子が"最適な立体配置で"相互作用した場合には、少 o て、H2OOの反応性(検化性)を制御できることに れている。複数のH2Oからの電気双極子相互作用を 壁の低下である。

ともに、せいぜい1~2kca1/molの極低かな反 (1) H2O2自己分解反応系および1分子H2O触媒系 【0084】纐めると、反応作用場の考慮により、 応障壁低下しか見られない

FのMulliken語符(分議部語)は、反作用語の 考慮で大きくなるが、そこにH2Oが関与しても変化し (2) 酸化種 (H₂OO) の酸化性の指標となる各原子

ことが明らかになった。

【0085】これより、H2Oの触媒的効果、すなわ ち、見かけの反応障壁低下と酸化性の増大効果は、

(3) H2Oが集団として反応系に及ぼす誘電的性質に よるものではない

される、気相反応系に代表される分子間の直接的反応で (4) H2O2とH2Oの協奏的な反応により初めて実現

ことが分かった。

種生成反応の促進、および酸化性の制御において、誘電 液和、固層)は不要であり、純水の使用量削減に寄与で 【0086】これは、H2O2+nH2O系における酸化 体的性質を生じさせるような分子数の水分子(例えば、 きることを示している。

【0087】ただし見かけの障壁低下を有効に利用する ルギーとして保存して散逸させないこと、すなわち反応 **重要であるが、液和でそのような制御を行うことは困難** である。したがって、オキシウォータの生成は、気相反 5.金属イオン除去とゼータ電位制御によるパーティクル 性生物の衝突緩和を抑制することがプロセス条件として 汚染除去に関しては、液相反応系の利点である水和によ には、H2O2分子へのH2O吸着エネルギーを内部エネ 応系で行うことが有効であるといえる。その代わりに、 の静電除去に相当する工程を考える必要はある。

【0088】上述した1分子のH2O2と3分子までのH 【0089】 **以相反応系を実現すれば、H2O2分子内水** H2O分子間木茶移動過程に関しては、H2O分子のオリ ゴマー化による効果は認められないものの障壁低下が生 じる。特に、解離極限を基準とした場合の吸熱量ーすな 一方、従来の液相反応系を過酸化水素や水の誘電的性質 による局所電場の効果として考慮するだけでは、上記見 による障壁低下促進効果が認められる。また、H2O2-わち見かけ上の反応障壁は大幅に低下し、3分子の142 20とによる分子間水素移動過程並びに分子内水素移動 茶移動過程では、触媒であるH2O分子のオリゴマー化 過程にしいたの阻擋的微型結果にしいた以下に織める。 Oを関与させた場合にはほぼゼロとすることができる。 かけ上の反応障壁はむしろ増大する。

び気相のパルク中で過酸化水素と水とを反応させるので 【0090】これらの結果から、過酸化水紫と水との系 において高い効率で酸化種を生成するためには、以下の 要件を満たすことが好ましい。すなわち、1分子の過酸 化水素に対して3分子の水を作用させる。また、液相及 はなく、例えば、被処理体表面近傍へそれぞれ別々に供 **恰させて反応させる。或いは、液相に比べて密度が3桁** クラスタ生成に伴って落えられる内部エネルギーが衝突 **優和により失われるのを抑制しつつ被処理体表面に供給** して、被処理体表面で酸化種を生成する。或いは、過酸 化水素及び水をそれらのクラスタ化を抑制しつつ被処理 体装面に供給するために、H2Oトリマー、H2Oダイマ マーの回転励起が可能な3GHz以上のマイクロ波を印 以上小さな気相バルク中でそれらのクラスタを生成し、 一、H2Oモノマー、H2O2ダイマー、及びH2O2モノ 加する。これらの少なくとも1つを採用することによ り、より高い効率で酸化額を生成することが可能とな

【0091】次に、上述した方法により生成した酸化値 を用いた表面処理について説明する。 【0092】図10及び図11は、本発明の一次施形態 に係る表面処理方法を概略的に示す図である。本実施形 筋においては、本発則の方法を洗浄処理に適用した場合 こついた説明する。

[0093]まず、図10に示すように、液相或いは本 質的に液相に類似の基縮相(蒸気など)の14202及び日

20にマイクロ故を照射する。H2O2及びH2Oはそれぞ イクロ波を照射することにより、小さなサイズのクラス れ大きなサイズのクラスタを形成しているが、所定のマ タを遊択的に得ることができる。

Si茘板11の表面で1:3となるように供給する。 鳰 やパーティクル37等が除去される。なお、有機物の分 解と同時に或いは分解後に、必要に応じて、例えば、日 ド等のフッ素を含むガスや金属とキレート化合物を形成 するキレート剤等を供給してもよい。これにより、金属 【0094】次に、図11に示すように、これらクラス オキシウォータ等の酸化桶を生成してS;基板11の表 1の表面に有機物を介して付着していた金属的染物36 板11の表面に供給されたクラスタは、極めて効率的に タを、例えばH2O2とH2Oのモル比が敬処理体である 面の有機物35を分解する。また、金属汚染物36も、 その妻面から金属酸化物を形成する。その結果、基板1 汚染物等の除去はさらに効率的となる。

【0095】以上、本発明の方法を洗浄処理に適用した 場合について説明したが、本発明の方法は、被処理体表 酸化膜形成や金属酸化酸形成や化学的気相成反成膜や物 型的気相成長成骸のような成骸、及び被処理体表面のド ライエッチングのようなエッチング等の表面処理に適用 面の洗浄以外にも、例えば、嵌処理体表面へのシリコン することができる。 【0096】次に、上述した表面処理を実施するための 装置について説明する。 【0097】図12は、本発明の一実施形態に係る装面 面処理システムは半導体処理用の表面処理システムであ 処理システムを概略的に示す図である。図12に示す扱 って、半導体処理装置」とこれに接続された収納容器2 とで主に構成されている。

【0098】半導体処理装置1は、処理宝3とロードロ テムは、ロードロック宝4にゲートバルブ5を介して接 続された処理室3が複数個連結された構造であってもよ ック宝4とで主に構成されている。処理宝3とロードロ また、ロードロック室4と収納容器2とは、それらの間 **に設けられたゲートバルブ 6 からなるクラスタツール構** 収納容器2の側壁面に設けられた扉8とを介して連結可 能に設けられている。なお、図12に示す装価処理シス ック宝4とはゲートバルブ5を介して連結されている。 造と、このゲートバルブ6に連結された接続手段7と、

理、及びエッチング処理の少なくとも1つを行うための **熟機構と冷却機構とが設けられており、基板温度を制御** ドライ洗浄処理、酸化処理、拡散処理、熱処理、成膜処 装置である。処理第3内には気密な処理容器9が設置さ れ、この容器9内には被処理体である基板11を被置す る被配台10が設けられている。この破配台10には加 可能である。処理容器9は、AI-Mg合金等のアルミ 【0099】半導体処理装置1は、場板11に対して、

ニウム合金のような金属材料により形成されている。処 常、研磨された後に酸化不動態膜がフッ化不動態膜が形 **理容器90圴壁は、その移動や整面からのガス放出や重** 金属の折出による基板11の汚染並びにそれに起因して 半導体装置に不良を生じさせるのを防止するために、通 成されるか、或いはSiO2、SiC、或いはSiNの ような他の材料で被叛されている。

セスガスを供給するためのガス供給手段13が、開閉バ 【0100】処理第3内には、被置台10の被置面に対 ド12には、 塔板11の表面処理に使用する複数のプロ ここでは、複数のプロセスガスとは過酸化水深と水とを 向して複数のプロセスガスを混合して供給するためのシ ャワーヘッド12が設けられている。このシャワーヘッ ルブ14を有する配管を介して接続されている。なお、 含むガスであるものとする。

給手段13から種類の異なるプロセスガスを所望の流飛 化水素と水とは、それぞれ別々に供給してもよく、混合 [0101] 図12において、シャワーヘッド12配力 これらは複数設けられる。この場合、それぞれのガス供 は、過酸化水梁と水とのモル比が半導体基板11の装面 近傍で1:3となるように流址を制御可能である。過酸 ス供給手段13等は1つのみ描かれているが、通常は、 でシャワーヘッド 12に供給することができる。例え

ガスとして気捻してもよい。さらに、これらガスは、色 のガスで沓釈してもよい。そのようなガスとしては、希 ガス、窯素、及び酸素等のように版動自由度が60以下 のガスを挙げることができる。

【0102】処理容器9の底面には排気ロ15が設けら との組合わせと接続されている。排気手段16は、処理 容器9内の過酸化水素を含むガスの分圧、水を含むガス の分圧、或いは過酸化水素と水を含むガスの分圧を、例 えば1013hPa~1×10~8hPaの所定の真空度 れている。処理容器9は排気口15を介して排気手段1 6、例えばロータリーボンプとターボモレキュラボンプ こ其空排気する。

模処理、酸化処理、或いは熱処理を行う場合には、処理 て、例えば100kHェ~500kHzの高周被電場が マッチング回路を介して印加されるように構成されるの とともに、シャワーヘッド12は上部出版として例えば 【0103】なお、処理蜜3において、プラズマアシス トの処理、例えばドライ洗浄処理、エッチング処理、成 容器9は電気的に接地され、破器台10は下部電極とし 1 5 G H z 、希生出力 0 . 3 ~ 3 k W の高周数電場が > ッチング回路を介して印加されるように構成される。

【0104】このマイクロ波の周波数は、水クラスタを 3分子クラスタ以下にするのに要する周波数が3.4G であることとを考慮すると、3GHx以上であることが H x 以上であることと、過酸化水素クラスタを2分子ク ラスタ以下にするのに要する周波数が3.2GH/以上

好ましい。

 Ξ

【0105】また、過酸化水素と水とを含むガスの供給 には、過酸化木紫と水の共沸混合溶液からの蒸気を布象 キャリアガスで供給するラインと水蒸気のみを供給する ラインからの供給ガスを用いて、過酸化水素と水とのモ **ル比が半導体基板11の位置で1:3となるように調整**

【0106】以上のように構成された処理蜜3と隣接す るロードロック室4とは、基板11の搬入時に自動的に 用くゲートバルブ5で連結可能に設けられている。

磁気レールによりシールされ、回転・上下動・X軸また はV軸駆動可能な駆動軸をもって外部に設けられた駆動 手段18と連結されている。この駆動手段18の駆動力 り、内部には基板11を撤送し、隣接した処理室3の截 置台10上に基板11を被置する搬送手段17が設けら れている。 搬送手段17は、ロードロック宝4の底部に により、搬送手段17は、前進・後退・回転・上下の動 【0107】ロードロック宝4は気楽構造を有してお きを行うように構成されている。

のシャワーヘッドと同様の細かな穴を多数阻口したもの ドロック宝4内に設けられたフィルタ21により供給さ **れるように構成されている。このフィルタ21は、ガス** や、さらに細かな焼結体に形成された多孔質体を用いる 【0108】ロードロック宝4内へは、外部に設けられ たガス供給手段19により不活性ガス、例えばN2、A r またはクリーンエアが、開閉バルブ20を介してロー ことができる。

【0109】ロードロック室4の底部には、排気口22 及びパルブ23を介して排気手段24、例えばターボポ ンプとロータリーボンプとが設けられている。この排気 手段24により、ロードロック室4は、大気圧から所定 の真空度、例えば数10hPa~1×10~5hPaに真 **空排気される。**

料により形成されている。処理容器50の内壁は、その 腐蝕や壁面からのガス放出や重金属の折出を防止するた めに、通常、研磨された後に酸化不動態膜がフッ化不動 ばAI-Mg合金等のアルミニウム合金のような金属材 【0110】ロードロック宝4の処理容器50は、例え 態膜が形成されるか、或いはSiO2、SiC、或いは SiNのような他の材料で被殺されている。

【0111】以上のように構成されたロードロック室4 と隣接する接続手段7とは、ゲートパルブ6を介して連 面可能に設けられ、接続手段7には収納容器2が接続可 節に設けられている。

可能なゲートパルブ6には、収絶容器2に設けられた扉 通路として設けられている。接続手段7は、気客に構成 されており、収納容器2が、ゲートパルブ6と帰8との 【0112】ロードロック宝4の側壁に設けられ、開閉 る。この接続手段7には、ロードロック室4内に設けら れた搬送手段7が基板11を保持して搬送可能な空間が 8 が接続可能な通路である接続手段7 が設けられてい

用口により形成される収納容器2内とにまたがって形成 のような金属材料により形成されている。接続手段7の される連通空間を外部から隔離し、気密なクリーン空間 が供給されるように構成されている。接続手段7の非可 動部分は、例えばAI-Mg合金等のアルミニウム合金 内壁は、通常、研婚された後に酸化不動態膜かフッ化不 は、不活性ガス、例えばN2、Arまたはクリーンエア 動態膜が形成されるか、或いはSiO2、SiC、或い を形成するように構成されている。この接続手段7に はSiNのような他の材料で被覆されている。

【0113】収納容器2は気密構造を有しており、内部 こは複数の基板11を収納可能なカセット25とこれを 8 合金等のアルミニウム合金のような金属材料により形 **通常、研磨された後に酸化不動態膜がフッ化不動態膜が** のような他の材料で被殺され、その傾倒や壁间からのガ 2、カセット25及び保持平段26は、例えばAI-M 形成されるか、或いはSiO2、SiC、或いはSiN R持する保持手段26とが設けられている。収納容器 **成されている。また、それらの内壁或いは治具装面は、** ス放用や重金属の折削が防止されている。

【0114】収納容器2の側壁、例えば側壁面には、開 難して、内部の雰囲気とクリーン度とを保って概送可能 ーンエアを光満させた常圧状態としてもよいし、これら られている。収納容器2は、半導体処理装置1とは切り な構造となっている。収納容器2内は、この容器2の搬 **羽可能で、閉じた状態で気密な機構を有する扉8が設け** 送に際して、不活性ガス、例えばN2、Arまたはクリ ガスによる減圧雰囲気としてもよい。

この真空排気は、外部に独立して設けられた排気手 【0115】収納容器2の上部には、周口27を有する 29に接続されている。開閉バルブ28は、外部のガス **供給手段、例えばガス供給手段19により、収納容器2** は、排気自30を介してバルブ31が接続され、このバ 段、例えば排気手段24が、開口32に接続されたとき を供給するときにのみ開けられる。収納容器2の下部に 用閉バルブ28が配管により、収納容器2内のフィルタ 内へ不活性ガス、例えばN2、Arまたはクリーンエア は、収納容器2の真空排気を行うときにのみ開けられ ルブ31には開口32が設けられている。 バルブ31 に行われるように構成されている。

定の真空度まで真空引きされた後、不活性ガス、例えば 複数の未処理の基板11を収納した収納容器2の扉8は 男じられ、気密な状態とされる。収納容器2の内部は所 N2、Arまたはクリーンエアを導入され、所定の真空 【0116】この収絶淬滞2の動作について説明する。 度に維持される。

ステムについてその動作を説明する。複数の基板11を 【0117】以上のように構成された基板11の搬送シ その扉8を閉じた内部のクリーン度を、例えばクラス1 収納したカセット25を内部に保持した収納容器2は、

て、半導体処理装置1のロードロック室4に隣接して設 に保った状態で、自動搬送ロボットにより搬送されてき けられた接続手段7に隣接して配置される。

れ、次にガス供給手段19により、不活性ガス、例えば 【0118】ロードロック宝4内の雰囲気は、排気手段 24により真空排気された後、開閉バルブ23は閉じら **ずで、ロードロック蜜 4内に供給される。ゲートバルブ** 6及び帰8が開口し、ロードロック宝4と収納容器2が たはクリーンエア雰囲気とされる。次に、ロードロック 宝4内の搬送手段17が移動し、収納容器2内のカセッ N2、Arまたはクリーンエアが所定の圧力に到達する 運通し、内部が共通の不活性ガス、例えばN2、Arま ト25より基板11を取り出し、ロードロック室4内へ 搬送する。

真空排気される。次に、ゲートバルブ5が開口し、搬送 [0119] 次に、ゲートパルブ6が閉口し、ロードロ ック宝4内が所定の真空度、例えば1×10⁻³h P a へ 手段15の保持する基板11は、処理室3内の截置台1 0 の上に移載される。

した後、ゲートバルブ5は閉ロし、処理宝3内は所定の 真空度まで真空排気される。次に、プロセスガスが処理 宝3内に供給されたり、加熱されたり、プラズマが生起 【0120】搬送手段17がロードロック宝4内へ逃避 される等して、基板11に対して所定のプロセスが実行

基板11を搬送手段17によりロードロック室4内に搬 【0121】プロセスを終了した処理蜜3内は、真窓排 気し、不活性ガス、例えばN2、Arまたはクリーンエ ア雰囲気に置換された後、ゲートパルプ5を開口して、

ことで、カセット25内の全ての基板11についての処 て、搬送手段17により基板11は、収納容器2内に保 上のように基板11の搬送システムは動作し、この動作 を順次技楽ごとにカセット25より取り出して繰り返す 【0122】さらに、ゲートバルブ5を閉じて、ロード **枠されたカセット25の所定のスロットに戻される。以** リーンエア雰囲気に置換した後、ゲートパルブ 6 を開け ロック塞4内を不活性ガス、例えばN2、Arまたはク 理を行う。

【0123】この一連の処理が終了すると、ゲートバル れるとともに、収絶容器2の庫8も周じられて、収絶容 ブ6は閉じられ、半導体処理装置1は気密な状態に戻さ 器2は、気密な、不活性ガス、例えばN2、Arまたは クリーンエア雰囲気が保たれる。

【0124】次に、処理の終了した複数の基板11を収 たはクリーンエア雰囲気に維持されたまま、次の工程の 半導体製造装置または半導体検査装置へと搬送されてい 納した収納容器2は、不活性ガス、例えばN2、Arま

【0125】以上のように動作され得る基板の搬送シス

水灰化水紫、F2、C12、Br2、12、C1F3、N

フェア雰囲気に維持されていることにより、全工程を通 じて馮板を外部環境のごみ、埃、コンタミネーションか ら保護するのみならず、重金属汚染の遮蔽効果を行する ドロック室4には1つの処理室3しか接続されていない が、半導体基板に複数桶の処理を逐次行うべく複数の処 理室 3 をロードロック室 4 に接続したシステムであって もよい。さらに、収納容器2内の圧力は、処理に最適な 設定を行うことができ、例えば、不括性ガス、例えばN するロードロック宝4の圧力、倒えば1×10⁻³h P a **基板搬送が可能となる一連の処理を行うことができる。** 【0126】図12に示す表面処理システムでは、ロー 2、Arまたはクリーンエア券開気で減圧して予め接続 は、常時、不活性ガス、例えばN2、Arまたはクリー テムは、半導体基板への処理が行われているとき以外 に一致させて概述することも可能である。

大気の収納容器3内への混入を防止し、ロードロック完 4との接続に先立ってこの収納容器2を減圧して、大気 圧により近づけた後、ロードロック室4と連通すること [0127] 逆に、不活性ガス、例えばN2、Ar また はクリーンエア雰囲気を大気圧よりも陽圧に設定して、 も可能である。

は、シャワーヘッド12を用いたが、単独或いは複数の ノズル形状の供給日を設けてもよい。この場合は、シャ ワーヘッド12に代わりマイクロ波を印加するための上 【0128】また、処理容器9へのプロセスガス供給 部電極を設ける必要がある。

【0129】また、オキシウォータの解離を促進するた **かに、エネルギー0.4eV以上の消砕波の照外機構を** の異名3内に設けてもよい。

た後の電気的信頼性、例えば電気的ストレスに対する水 特に、重木を用いた場合には、酸化膜の各種処理を施し [0130] また、処理に用いる水は、軽水 (H2O) のみならず、重水 (D2O、HDO) であってもよい。 **染起因の界面準位生成の抑制等が向上する。**

て、金属と他のガス、例えばフッ化水素等との反応性が [0131] 生た、A1、Cu、Fe、或いはN1等の 金属汚染のドライ洗浄処理を行う場合には、過酸化水素 と水とを含むガスだけでなく、さらに他のガスも使用す ることが好ましい。これは、金属酸化物の形成によっ 高められることを利用するものである。

形成するキレート剤とを、同時に或いは交互に或いは連 【0132】倒えば、過酸化木米と木とを含むガスとい ロゲンを含む反応性ガスまたは金属とキレート化合物を ば、熊木フッ化木梁、熊木塩化木梁、熊木以化木塔、熊 続的に処理室 3 に供給・処理することにより、ヘロゲン 及び金属酸化物キレート化合物等の比較的蒸気圧の高い 金属化合物が形成されるため、金属汚染を除去すること 化金属、ヘロゲン化金属酸化物、金属キレート化合物、 ができる。ハロゲンを含む反応性ガスとしては、例え

F3, BF3, BC13, BBr3, B13, CF3C1, C オゾン層破壊防止の観点から、CIを含むガスの使用は F3Br、及びCF31 等を挙げることができる。但し、 可能な限り避けることが好ましい。

u等の金属汚染も除去することができる。なお、超音波 [0133]また、Cu等のように蒸気圧の高い金属化 超音波振動を印加すること、または加熱することのよう 或いは連続的に1回以上繰り返して行うことにより、C 版動を印加する場合には、イソプロピルアルコール等の ように標準状態での蒸気圧が十分に高く、基板11の乾 燥が速やかに進行する有機溶媒の蒸気を処理室3に供給 して処理するか、或いは処理宝3を液体状態の溶媒に基 板11を浸げさせることが可能な構造として、そこで処 里することにより、超音波の伝播効率を高めることがで 合物が形成されにくい場合には、固体者ガス、固体二酸 な物理的除去処理を行うことが好ましい。特に、上述し た金属化合物の形成と物理的除去とを同時に、交互に、 化炭素、固体アルコール、或いは米等を照射すること、

【0134】また、上近したように、過酸化水素への水 散逸するのを抑制するためには、処理密3内の金圧が低 は希釈供給に用いるガスの分子量が大きいことも重要で ある。最も好ましいガスは振動自由度がゼロの重希ガス (KrやXc)であるが、複動自由度が1の発素や酸素 等の2原子分子も好ましい。 イソプロピルアルコール等 の吸着により生じた吸着熱が気体分子同士の衝突により く且の排気速度が速いこと、すなわち、処理揺3内での る。第2には、希釈供給に用いるガスの振動自由度3N - 6 (Nはガス分子の構成原子数) が小さいこと、或い 核母自由反は30~もる。 インプロピルアルコールニ派 プロセスガスの滞留時間が短いことが第1に重要であ のアルコール類は基板11上での乾燥が十分に違いた め、希釈供給に用いるガスとしても利用可能であるが、 体を含め版動自由度が60以下であれば利用可能であ

[0135]

【0136】 (実施例1) 図12に示す装面処理システ ムを用いて、以下に示す方法により、半導体基板11の 【実施例】以下、本発明の実施例について説明する。 表面の金属汚染をドライ洗浄処理した。

【0137】まず、p型 (100) シリコン基板11を CuあるいはFoを含む溶液に浸描して、その表面を強 oms/cm2 \mathcal{O} Cu \mathcal{E} 5 \times 10 15 a toms/cm $^2\mathcal{O}$ 制的に汚染させた。初期汚染微度を気相分析法フレーム レス原子吸光法で分析したところ、1. 5×10¹⁵a t Feが検出された。 【0138】この基板11を処理室3の破置台10上に 6.65hPaで交互に導入し15GHxのマイクロ故 1:3である混合ガスと無水フッ化水素ガスとを全圧 敬置した後、処理室3に過酸化水素と水とのモル比が

を印加して常温で洗浄処理を施した。さらに、基板11 の被処理面に対して固体二酸化炭素を照射する工程を1 サイクル10秒か10サイクル脳つた。

を測定したところ、7×109atoms/cm2のCu と9×109atoms/cm2のFcが検出されるまで 【0139】その後、基板11を取り出し段削汚染濃度 に汚染を除去することができた。 [0140] (実施例2) 図12に示す装面処理システ ムを用いて、以下に示す方法により、半導体基板11の 表面の有機汚染をドライ洗浄処理した。

ジ型レジストを流布した。この基板11を処理室3内の 報置台10上に載置した後、処理室3に過酸化水素と水 とのモル比が1:3である混合ガスを全圧6,65hP aで導入し、15GHxのマイクロ波を印加して常温で 【0141】まず、シリコン基板11にノボラック系ポ 洗浄処理を施した。この洗浄処理工程は、1サイクル3 砂で1から150サイクル行った。

し、レジスト除去速度を測定した。レジスト除去速度は [0142] その後、基板11を処理室3から取り出 600nm/minであった。

1.1にノボラック系ボジ型レジストを強布した。この基 【0143】次に、上述した処理を施したシリコン基板 板11を処理第3内の截置台10上に截置した後、処理 宝3に過酸化水素ガスと水蒸気とをモル比が1:3とな 5 G H z のマイクロ波を印加しながら低圧水銀ランプか らの紫外線照射を行う洗浄処理を施した。この洗浄処理 るように全圧6.65hPaで交互に導入し、常温で1 工程は、1サイクル3秒で5サイクル行った。

【0144】その後、基板11を取り出し残留有機汚染 (C) 税間汚染濃度は検出限界以下にまで除去すること を制定した。 X 級光電子分光法で制定したカーボン ができた。

【0145】 (実施例3) 図12に示す装置処理システ ムを用いて、以下に示す方法により、半導体基板11の **表面にドライ洗浄処理を施して、パーティクル除去を行**

粒子を散布して、その表面を強制汚染させた。この基板 【0146】まず、シリコン県板11にボリスチレン領 11を処理室3内の破置台10上に破置した後、処理室 3に過酸化水素と水とのモル比が1:3である混合ガス を全圧6. 65hPaで導入し、15GHzのマイクロ 波を印加して常温で洗浄処理を施した。この洗浄処理工 程は、1サイクル3秒で1から50サイクル行った。

【0147】その後、基板11を取り出し、0、1ミク クルを基板11に接着するグルーレイヤとなる有機物汚 **染が過酸化水素由来の酸化種で容易に酸化除去され且** 液和工程と異なりパーティクルの帯電が抑制されたた。 ル除去率を実現することができた。ポリスチレン微粒子 ロン径以上のパーティクル除去率を測定した。パーティ め、10サイクル程度の処理で98%以上のパーティク

の代りにシリカ微粒子や窒化シリコン微粒子を散布した 場合も、同様の条件で97%以上のパーティクル除去率 を実現することが実現できた。

ムを用いて、以下に示す方法により、半導体基板11の 【6148】(実施例4)図12に示す装面処理システ 装而にシリコン酸化版を形成した。 【0149】まず、自然酸化膜を除去したシリコン基板 11を処理室3内の破置台10上に破置した。次に、処 理宝3に過酸化水素と水とのモル比が1:3である混合 ガスを全圧6.65hPaで導入し、15GHzのマイ クロ波を印加して600℃で500分間酸化処理を施し

シリコン酸化膜の特性を調べた。屈折率は1.46、酸 非架橋ホールセンタ共に検出限界以下であり、従来のド 【0150】その後、据板11を取り出し、形成された ライ酸化膜や活性酸素を用いて形成した酸化酸と同等以 あり、5MV/c m印加時のリーク追流は2×10-10 化版序は4nm、界面準位発度は1×1010/cm2で ころ、E'センタ、Pbセンタ、過酸化ラジカル、及び A/cm2、欠陥密度は電子スピン共鳴法で測定したと 上の特性が得られた。

ムを用いて、以下に示す方法により、所謂前処理である ドライ洗浄処理とシリコン酸化膜形成処理との連続処理 【0151】 (実施例5) 図12に示す装面処理システ を行った。なお、このドライ洗浄処理は、基板11の装 面の金属汚染、有機汚染、及びパーティクルを除去する 【0152】まず、自然酸化膜を除去したシリコン基板 11を処理省3の戦闘台10上に破闘した後、処理室3 に過酸化木素と水とのモル比が1:3である混合ガスを クロ波を印加しながら低圧木銀ランプからの紫外線照射 全圧6.65hPaで導入し、常體で15GHzのマイ を行う沈冷処理を施した。この洗浄処理工程は、1サイ クル3秒で5サイクル行った。

である混合ガスと無水フッ化水紫ガスとを全圧6.65 して常温で洗浄処理を施し、さらに基板11に対して固 【0153】次に、過酸化水紫と水とのモル比が1:3 h P a で交互に導入し、15GH×のマイクロ被を印加 体イソプロピルアルコールを照射した。この工程は、1 サイクル10秒で10サイクル行った。

ル比が1:3である混合ガスを全圧6.65hPaで導 【0154】さらに、処理宝3に過酸化水素と水とのモ 人し、15GHzのマイクロ波を印加して600℃で5 00分骸化処理を施した。 [0155] その後、基板11を取り出し、形成された シリコン酸化膜の特性を調べた。屈折率は1.46、酸 化膜厚は4nm、界面準位密度は9×109/cm2であ ろ、E'センタ、P b センタ、過酸化ラジカル、非架橋 り、5MV/cm印加時のリーク電流は1×10⁻¹⁰A ✓ c m²、欠陥密度は電子スピン共鳴法で測定したとこ

れ、且つシリコン酸化膜形成処理を単独で行った実施例 同一処理室で行ってもよいし、或いは異なる処理室また ホールセンタ共に検出限界以下であり、従来のドライ酸 4と同等以上の特性が得られた。なお、この連続処理は は他の処理装置へ被処理基板11を搬送して行ってもよ 化膜あるいは活性酸素を用いて形成した酸化酸より優

【0156】(実施例6)図12に示す装面処理システ ムを用いて、以下に示す方法により、重水を用いたシリ コン酸化膜形成処理を行った。 【0157】まず、自然酸化脱を除去したシリコン基板 11を処理部3内の破闘台10上に破闘した後、処理室 ある混合ガスを全圧6.65hPaで導入し、15G円 xのマイクロ液を印加して600℃で500分骸化処理 3に過数化木※と低水 (D2O) とのモル比が1:3で を断した。

シリコン酸化版の特性を調べた。as grownの酸 [0158] その後、基板11を取り出し、形成された 化版については、近水紫の宿省数度は1×1019ato m印加時のリーク追流は2×10-10A/cm2、欠陥密 Pもセンタ、過酸化ラジカル、非架橋ホールセンタ共に 界価準位密度は1×10¹⁰/cm²であり、5MV/c 検出限界以下であった。すなわち、整水 (H2O)を用 ms/cm3、屈折率は1.46、酸化脱厚は4nm、 度は電子スピン共鳴法で測定したところ、ピーセンタ、 いた実施例4と同様の結果が得られた。

[0159] しかしながら、Jg=-0. 01A/cm 度にまで抑制された。また、F-Nストレス印加後の界 2の電荷注入条件で10C/cm2までのF-Nストレス 印加後の界面準位条度増加は、実施例4に対して6割程 面準位密度の分散も整木の場合に比べて大幅に減少し [0160] (実施例7) 図12に示す装価処理システ ムを用いて、以下に示す方法により、金属酸化酸の熱処 理を行った。

【0161】まず、シリコン基板11の一方の主面に設 けたTiAINパリア層の上に熱力学的に安定なSrT i O3烟を形成し、さらに、SrRuO3/BaTiO3 /SrRuO3構造の金属酸化膜キャパシタを形成し 【0162】次に、このシリコン基板11を処理室3内 の検討台10上に検討した。さらに、処理選3に過酸化 65hPaで導入し、15GHxのマイクロ数を印加し 木米と木とのモル比が1:3である混合ガスを全圧6. て600℃で90分骸化処里を陥した。

[0163]この酸化処理では、真空熱処理で発生する ような阪剥がれや膨れなどは観察されなかった。また、 X級回析法で測定したBaTiO3強誘導体層のc軸及 もの、414mmと大きな伸びを示した。強誘追特性

は、強誘道体膜厚約30nm、1V電圧印加で60mC

(12)

特開平13-168076

【0164】(実施例8)図12に示す装面処理システ ムを用いて、以下に示す方法により、フッ楽添加シリコ 【0165】まず、自然酸化酸を除去したシリコン基板 ノ版化版の化学的公出基位(C N D) 与用を行った。

1.1を処理第3内の破置台10元に破置した後、処理室 3に過酸化水素と水とのモル比が1:3である混合ガス 6. 65hPaとなるように導入し、上部電極に15G 1 z と 1 3. 5 6 M H z のマイクロ故を印加するのとと もに下部治療に350kH2のRFパイアスを印加して 【0166】その後、基板11を取り出し、形成された フッ茶添加シリコン酸化胶の特性を調べた。このフッ茶 **添加シリコン酸化胶は、フッ米濃度が12at%、屈折 料が1.36、比誘電率が3.4である低誘電率フッ素** \$500cm³/min, SiF₄#A&50cm³/m 120やSi-OHは観測されない、耐吸湿性の良好な 470℃でフッ素添加シリコン酸化膜の成膜を行った。 **添加シリコン酸化酸であった。また、この基板11を、** アリーンゲーオ内に大気券展気下が「過雨放睡したが、 in、SiH4ガスを20cm3/minの流量で全圧 氏誘電率フッ素添加シリコン酸化物膜が形成できた。

 $n=1\sim3$), $7\nu (k \nu \bar{\nu} \nu \pi \lambda s$ i $F_n H_{4-m}$ (n=[0167]また、電子スピン共鳴法で測定した欠陥客 を含有するガスを導入しなければ、通常のシリコン酸化 **悩が形成だきる。その他、レッ米添加シリコン酸化膜や** シリコン酸化酸の形成に用いるTEOS (Si (OC2 **使は、E'センタが3×10−16/cm³、過酸化ラジカ りや半架橋ホールセンタと船属されている欠階が1×1** 0 l6/c m3であり、従来のプラズマCVD酸化版より 少ないことが分かった。なお、SiF₄ガス等のフッ茶 H5) 4) やそのフッ化ガス (SiFn (OC2H5) 4-11) 1~3)等を用いても良い。

[0168]

5。したがって、木希明によると、十分な速度で表面処 と木分子とを用いることができ、オキシウォータを用い は、第1の分子と第2の分子とが分子間力により結合し 聖することが可能である。また、本発明においては、第 1の分子及び第2の分子として、例えば過酸化水素分子 本発明の方法では、環境中に俳出しても問題のない化学 *** 発明では、被処理体の装置処理は気相で行われる。す** てなるクラスタが生成されるため、第1の分子を極めて て被処理体の表面を処理することができる。すなわち、 効率的に反応性のより高い状態とすることが可能とな **幼質を用いて表面処理することが可能である。さらに、** 【発明の効果】以上説明したように、本発明において

と、十分な速度で表面処理することを可能とする装面処 **型方法が提供される。さらに、本発明によると、純木を 大量に使用することなく表面処理を行うことが可能な表** 【0169】 すなわち、本発明によると、環境負荷が小 純水を使用することなく表面処理を行うことができる。 さな表面処理方法が提供される。また、本発明による 面処理方法が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】H2O2からH2OOを気相で生成する経路とエ ネルギーとの関係を示すグラフ 【図2】 H2O2からH2OOを気相で生成する際のH2O 分子の構造変化を示す図。 【図3】H2O2からH2OOを気相で生成する際のH2O

【図4】 H₂O₂からH₂OOを気相で生成する際のH₂O 分子の構造変化を示す図。

【図5】 H2O2からH2OOを気机で生成する際のH2O 分子の構造変化を示す図。

分子の構造変化を示す図。

【図6】 H2O2からH2OOを気相で生成する際のH2O の子の構造変化を示す図。

【図7】H2O2からH2OOを液相で生成する経路とエ

ネルギーとの関係を示すグラフ。

[図8] H2O分子が関与しない反応に伴うH2O2分子 の構造変化を示す図。

【図9】 1分子のH2Oが関与する反応に伴うH2O2分

子の構造変化を示す図。

【図10】本発明の一実施形態に係る装面処理方法を暖 格的に示す図。

【図11】本発明の一実施形態に係る装価処理方法を概

格的に示す図。

【図12】 本発明の一実施形態に係る表面処理システム

を観略的に示す図。 【作号の説明】

: 2…収納容器 ; 3…処理 1…半導体処理装置

5, 6…ゲートバルブ 4…ロードロック室

8…扇 : 9…処理容器 : 10…被置台 ; 7…接続手段

2…シャワーヘッド ; 13…ガス供給手段

1…从板

16,24…俳気年段 ; 17…搬送手段 14, 20, 23, 28, 31…ベルブ 2, 30…排気口

: 21, 29...74NA 19…ガス供給手段 25…カセット 一學動手段

36…金属汚染物 : 37…パーティクル

なわち、液相で行う場合とは異なり、溶媒として大量の-

: 35…有

27,32…開口

26…保持手段 ;

(81)

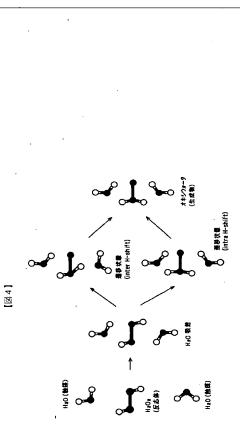
[|図 |

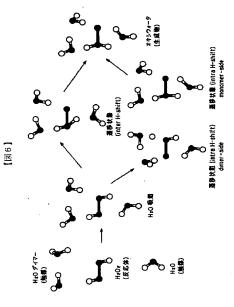
inter:HeOs-HeO 分子四大条砂局 intra:HeOs 分子內大条砂局 MP2/aug-cc-pVDZ HeOt + nHeO (H₂O) n 吸輸 20-

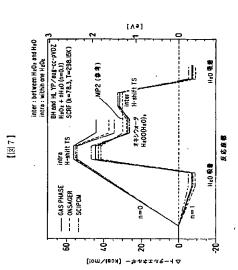
(反応体)

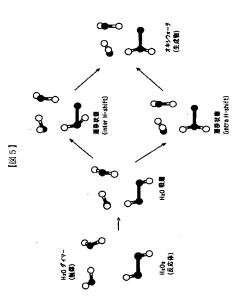
[<u>×</u>3]

Sabre Sabre H₂O (強備)







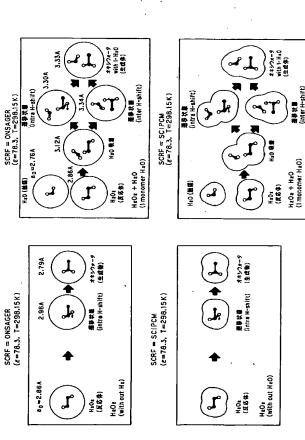


[[8] 1.]

ي مار و

[6]

[88]



[国12]

